

# Сенсибилизация излучения и механизмы миграции электронных возбуждений в структурах на основе III-нитридов, легированных редкоземельными элементами (Eu, Er, Sm)

© М.М. Мездрогина<sup>¶</sup>, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 июля 2009 г. Принята к печати 20 августа 2009 г.)

Исследовалось влияние введения редкоземельных ионов Eu, Er, Sm на вид спектра люминесценции гетероструктур с квантовыми ямами GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0.1 < x < 0.4), а также переходов p-GaN(Mg)/n-GaN и p-AlGaIn/n-GaN. Результаты измерений электролюминесценции структур коррелируют с полученными ранее данными по фотолюминесценции и мёссбауэровской спектроскопии. Показано, что в структурах с несколькими квантовыми ямами GaN/InGaIn, легированных Eu и Sm, важную роль в процессах возбуждения внутрицентровых состояний играет „желтая“ (5000–6000 Å) полоса GaN. Причем Eu, по всей видимости, является сенсибилизатором для Sm. Дополнительное введение 3d-металла (Fe<sup>57</sup>) в p-GaN(Mg)/n-GaN:Eu привело к реализации внутрицентровых переходов в Eu<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (6006 Å), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (6195 Å), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (6627 Å), <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (6327 Å) вследствие появления новых эффективных каналов передачи возбуждения к внутрицентровым состояниям и к влиянию Fe на локальное окружение редкоземельных ионов, в том числе за счет усиления f-d-гибридизации.

## 1. Введение

Интенсивные исследования влияния редкоземельных ионов (РЗИ), введенных в различные полупроводниковые матрицы, привели к возможности создания ряда приборов для оптоэлектроники [1]. Несмотря на большие успехи, остаются нерешенными проблемы увеличения интенсивности излучения внутрицентровых переходов, обусловленных неподходящим полем лигандов, а также малой величиной оптически-активных центров из-за малой растворимости РЗИ в большинстве полупроводниковых матриц. В настоящее время одной из актуальных проблем является создание светоизлучающих диодов белого цвета на основе III-нитридов, в которых получение эффективного излучения для зеленой (λ = 540–550 нм) и красной (λ = 622–650 нм) областей спектра является серьезной задачей, связанной с формированием слоев с большой концентрацией In. Известно, что при сопоставлении величин энергий связи Ga–N, In–N оказывается, что наиболее вероятным является образование кластерированных комплексов In–N. Вследствие образования кластеров In–N вероятность увеличения суммарной концентрации дефектов — вероятность образования точечных дефектов в подрешетке тройного твердого раствора — V<sub>N</sub>, V<sub>Ga</sub> возрастает, интенсивность излучения структур существенно уменьшается.

При введении РЗИ (Er, Eu, Sm) в GaN имеется возможность наблюдения излучения в зеленой (λ = 537, 540 нм) и красной (λ = 622, 696, 706, 716 нм) областях спектра. Однако ограничения, связанные с малой интенсивностью излучения внутрицентровых f-f-переходов, остаются, поскольку нерешенными остаются проблемы

о положении уровней РЗИ в запрещенной зоне полупроводника и о влиянии положения уровней РЗИ на интенсивность излучения переходов. Остается также не до конца решенным вопрос о механизме передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к РЗИ. Общепринятый резонансный механизм оже-процесса захвата электрона из зоны проводимости на нейтральный дефект требует дополнительного рассмотрения типа дефектов, а также их энергетического положения в запрещенной зоне. В настоящий момент имеются несколько путей экспериментального решения данных проблем: реализация f-d-гибридизации, оптимизация локального окружения РЗИ, т.е. соответствующий выбор кристаллического поля, использование сенсибилизации излучения — увеличение интенсивности излучения РЗИ путем подбора соответствующего ко-допанта. На настоящий момент известно, что введение Yb<sup>3+</sup> увеличивает интенсивность излучения Er<sup>3+</sup> [2] в материале оптического волокна SiO<sub>2</sub>. Ранее на примере вюртцитных кристаллов GaN для Er<sup>3+</sup> в качестве ко-допанта использовали Eu [3]; ко-допant Ce<sup>3+</sup> использовали для увеличения интенсивности излучения Er<sup>3+</sup> в YAG [4]; ко-допant Si — для Eu в кристаллах GaN [5].

Подавляющее число исследований производилось для тонких пленок GaN и объемного GaN. Также имеются экспериментальные данные по поведению РЗИ в квантовых точках на основе нитрида галлия [6,7]. Однако очень немного работ, посвященных влиянию введения РЗИ на люминесценцию таких наноструктур, как квантовые ямы GaN/InGaIn.

Из сказанного выше следует, что актуальной задачей является исследование влияния введения РЗИ (Eu, Er, Sm) на спектральные характеристики излучения (длины волн и интенсивности) гетероструктур на основе нитрида галлия.

<sup>¶</sup> E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

В качестве исследуемых объектов использовали сверхструктуры с *p*-типом проводимости при варьировании материала слоев (AlGaIn, GaN), а также структуры с квантовыми ямами на основе GaN/InGaIn. Sm, Eu, Er, Fe использовали в качестве легирующих элементов, которые вводили с помощью метода диффузии.

Использование наноструктур с квантовыми ямами GaN/InGaIn, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов, вызвано тем, что они представляют собой принципиально новый объект. Актуальность создания и исследования таких структур обусловлена рядом взаимосвязывающих обстоятельств. Во-первых, это создание сред для инжекционных лазеров и вследствие этого принципиально новых устройств обработки информации. Во-вторых, сочетание атомных характеристик поведения электронов в редкоземельных ионах и коллективного поведения носителей в наноструктурах с квантовыми ямами. Важной задачей является определение основных параметров процесса, обуславливающего сенсибилизацию излучения, в том числе сенсибилизацию излучения внутрицентровых  $f-f$ -переходов в структурах с квантовыми ямами GaN/InGaIn, легированными РЗИ и переходными металлами.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния введения РЗИ (Eu, Er, Sm) на спектральные характеристики излучения гетероструктур на основе GaN, а именно структур с квантовыми ямами GaN/InGaIn, переходов *p*-GaIn(Mg)/*n*-GaN и сверхрешеток *p*-AlGaIn/*n*-GaN. Кроме того, представляет интерес исследование влияния дополнительного введения 3*d*-примеси (Fe) на механизмы передачи возбуждения к РЗИ в данных структурах.

## 2. Эксперимент

Оптические измерения проводились на экспериментальной установке, собранной на базе дифракционного спектрометра СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм. В качестве источника излучения, возбуждающего фотолюминесценцию, использовалось несколько типов лазеров. Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) в стационарном режиме:

1) непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 3250 \text{ \AA}$  и мощностью излучения 15 мВт (межзонное возбуждение GaIn);

2) импульсный азотный лазер типа ЛГИ-21 с длительностью импульса  $\tau = 7 \text{ нс}$  на полуширине импульса, частотой следования 100 Гц, средней мощностью 3 мВт и длиной волны излучения  $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ . Плотность энергии в импульсе при расфокусированном пучке  $\sim 10 \text{ кВт/см}^2$ ;

3) непрерывный аргоновый лазер типа ЛГ-106М с мощностью излучения 0.5 Вт и селекцией длины волны излучения с помощью поворотной призмы, установленной на месте глухого зеркала, что позволяло получать генерацию на длине волны  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  (для подсветки внутрицентровых переходов редкоземельных ионов).

При измерении спектров электролюминесценции (ЭЛ) использовалась та же схема регистрации, что и при измерении сигнала фотолюминесценции. В качестве источника возбуждения применялся стандартный источник питания Б5-70. Индиевые (In) контакты наносились на образец методом пайки.

Для корректного сравнения спектров излучения разных образцов контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура были постоянными (300, 77 К).

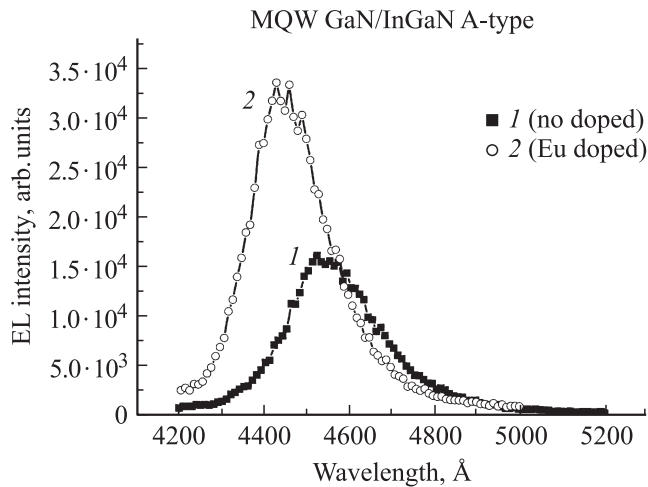
Структуры с квантовыми ямами (MQW), исследуемые в данной работе, были получены методом МOCVD и представляют собой набор из пяти квантовых ям GaIn/In<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N ( $0.1 < x < 0.4$ ), выращенных на подложке из сапфира. Ширина квантовых ям составляет  $\sim 2.0\text{--}2.5 \text{ нм}$  с барьером в  $\sim 7 \text{ нм}$ . Условно их можно разделить на два типа: тип А и тип В. Структуры А-типа были получены при изменении кинетики роста слоев InGaIn с целью изменения концентрации In; структуры В-типа получены при изменении параметров роста слоев как GaIn, так и InGaIn. Различие в спектрах фотолюминесценции выражалось в том, что спектры структур В-типа отличаются от спектров структур А-типа большей интенсивностью излучения с максимумами длины волны излучения в синей ( $\lambda \approx 4200 \text{ \AA}$ ) спектральной области.

Для сравнительного анализа влияния РЗИ на формирование спектров ФЛ гетероструктур с квантовыми ямами исследовались также переходы *p*-GaIn:Mg/*n*-GaN и сверхрешетки *p*-AlGaIn/*n*-GaN. Концентрация дырок в переходах  $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , подвижность  $\mu = 5\text{--}10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Магний вводился в такие структуры во время их выращивания методом МOCVD.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Легирование Eu структур А-типа (рис. 1, кривая 2) привело к существенному изменению вида спектра электролюминесценции: наблюдается сдвиг линии излучения в коротковолновую часть спектра ( $\lambda = 4523 \text{ \AA} \rightarrow \lambda = 4426 \text{ \AA}$ ) и увеличение интенсивности излучения в 2 раза по сравнению с нелегированной (рис. 1, кривая 1) структурой. Изменение вида спектра ЭЛ структуры может быть связано с тем, что Eu выступает в роли изовалентной (изоэлектронной) ловушки [8]. Такие ловушки являются эффективными центрами излучательной рекомбинации.

Изоэлектронные примеси в полупроводниках образуют связанные состояния в запрещенной зоне, захватывая электрон или дырку [9,10]. Согласно работе Томаса [10], два основных фактора, участвующих в создании связывающего потенциала, — это электроотрицательность и различие в ионных радиусах примеси и атома полупроводниковой матрицы, который эта примесь замещает. Если РЗИ в соединениях А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> замещает элемент



**Рис. 1.** Спектры электролюминесценции исходной гетероструктуры с квантовыми ямами GaN/InGaN A-типа (кривая 1) и легированной Eu (кривая 2).  $U = 8$  В,  $T = 77$  К.

третьей группы, который изовалентен внешним электронам редкоземельного иона  $RE^{3+}$ , то он образует изовалентную ловушку. Этот вывод подтверждается тем фактом, что атомный радиус  $RE^{3+}$  для всех редких земель больше атомных радиусов Ga, In, которые они замещают. Электроотрицательность Паули у РЗИ меньше, чем у Ga (1.81) и In (1.78), и лежит в диапазоне 1.1–1.25 [11]. Однако РЗИ в GaN могут являться не только „чистыми“ примесями замещения. Если РЗИ химически активны, то они могут образовывать более сложные комплексы с участием других примесей и структурных дефектов. Таким образом, если предположить, что европий встраивается преимущественно в барьерные слои GaN, природа полосы  $\lambda = 4400$  Å в образцах A-типа может быть связана с донорно-акцепторной рекомбинацией. То, что в гетероструктурах GaN/InGaN РЗИ встраивается именно в барьер, было показано в работах [12] для квантовых ям и [7] для квантовых точек.

Увеличение интенсивности излучения может быть также связано и с эффектом геттерирования европием дефектов в GaN [13]. Геттерирование представляет собой улучшение характеристик полупроводниковых приборов за счет удаления или подавления электрической активности фоновых примесей и протяженных структурных дефектов, появляющихся при выращивании образца из газовой фазы. Эффект геттерирования РЗИ в объемных кристаллах GaN ранее уже наблюдался в работах [13,14].

Спектр электролюминесценции (ЭЛ) исходной структуры В-типа представлен на рис. 2 кривой 1. Максимум излучения приходится на длину волны  $\lambda = 4290$  Å и связан с рекомбинацией носителей в квантовых ямах. При введении эрбия (кривая 2 на рис. 2) спектр ЭЛ претерпел ряд изменений, а именно:

1) линия, связанная с излучением из ям, сдвинулась в коротковолновую сторону на  $\sim 75$  Å (48 мэВ);

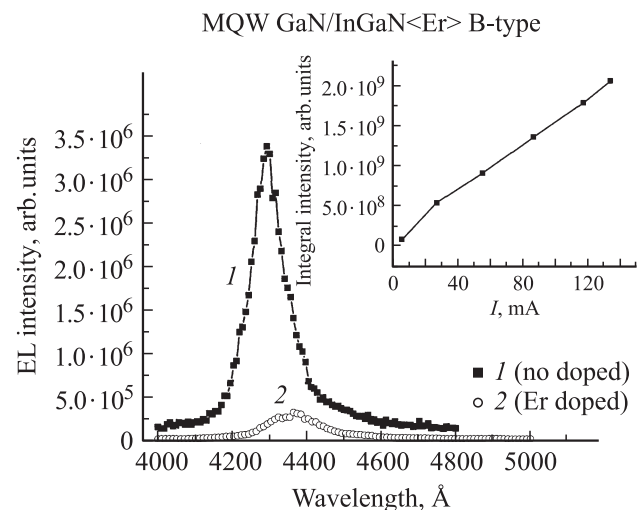
2) полоса, связанная с излучением из барьерной области, практически пропала;

3) интегральная интенсивность уменьшилась в  $\sim 10$  раз.

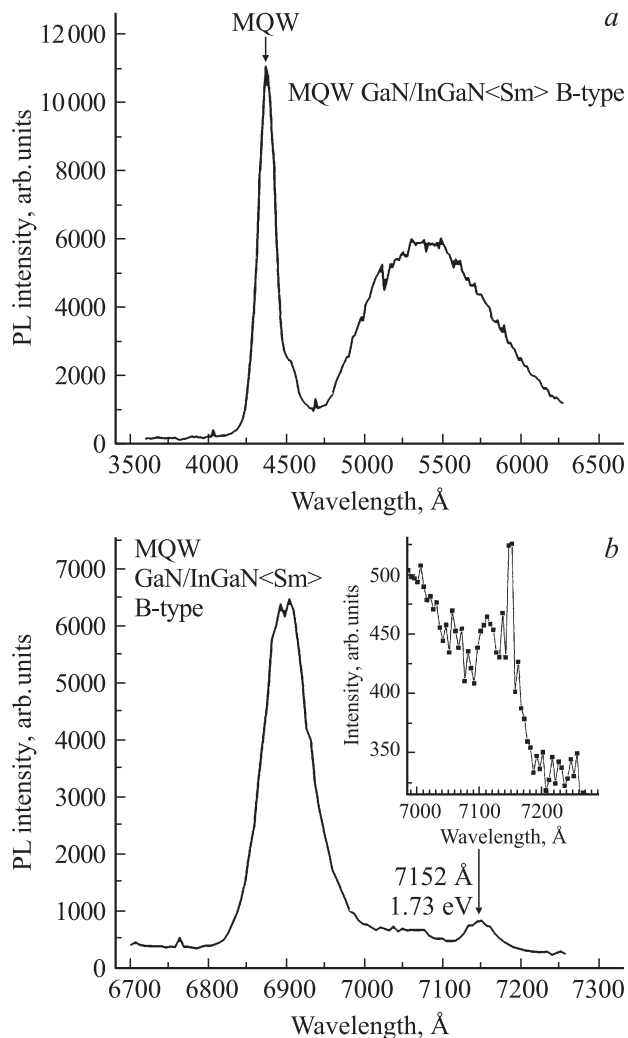
Эти изменения в спектрах ЭЛ могут быть объяснены в предположении, что РЗИ, встраиваясь в барьерную область структур GaN, образуют глубокие уровни. Из-за этого часть носителей безызлучательно рекомбинирует, вследствие чего падает интегральная интенсивность. В пользу этого предположения говорит тот факт, что РЗИ в трехвалентном зарядовом состоянии может образовывать комплексные дефекты ( $RE_{Ga} + N_i$ ,  $RE_{Ga} + Ga_i$ ), которые приводят к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне [15]. Сдвиг линии излучения в длинноволновую область может быть вызван также наличием напряжений, поскольку размер ионного радиуса  $Eu^{3+}$  ( $r_{Eu^{3+}} = 0.95$  Å [16]) больше, чем Ga ( $r_{Ga} = 0.62$  Å [11]).

При измерении спектров ЭЛ ток изменялся в пределах  $I = 20$ –140 мА, при этом интегральная интенсивность росла линейно с увеличением приложенного напряжения (см. вставку к рис. 2), и насыщения не достигалось, что согласуется с литературными данными и объясняется малой подвижностью дырок [17].

Отметим, что подобное поведение ранее качественно наблюдалось нами и для спектров фотолюминесценции структур обоих типов [12]. В более дефектных структурах введение РЗИ (Eu) приводило к смещению максимума излучения в коротковолновую область спектра ФЛ и увеличению интегральной интенсивности, причем Eu в таких структурах находился в двух зарядовых состояниях (2+ и 3+). В более совершенных структурах, на-



**Рис. 2.** Спектры электролюминесценции исходной гетероструктуры с квантовыми ямами GaN/InGaN B-типа (кривая 1) и легированной эрбием (кривая 2).  $U = 10$  В,  $T = 77$  К. На вставке — люксамперная характеристика гетероструктуры. Как видно из рисунка, насыщения сигнала люминесценции при увеличении тока, пропускаемого через образец, не наблюдается.



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции гетероструктуры с квантовыми ямами GaN/InGaN B-типа, легированной Sm в коротковолновой (a) и длинноволновой (b) областях. Возбуждение He–Cd-лазером,  $T = 77$  К. На вставке — вид линии  $\lambda = 7152 \text{ \AA}$  при импульсном возбуждении азотным лазером.

против, наблюдалось уменьшение интенсивности и сдвиг максимума в длинноволновую часть спектра. По данным мёсбауэровской спектроскопии, Eu в таких структурах находился преимущественно в одном зарядовом состоянии —  $3+$ .

Были получены данные для гетероструктур GaN/InGaN, легированных другим редкоземельным ионом — самарием ( $\text{Sm}^{3+}$ ) при различном фотовозбуждении. На рис. 3 представлен вид спектра квантовых ям, легированных Sm, в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Видна характерная широкая линия с длиной волны  $\lambda = 4364 \text{ \AA}$ , соответствующая излучению из квантовых ям, и полоса  $\lambda = 6885 \text{ \AA}$ , которую, вероятно, можно связать с рекомбинацией типа „глубокий донор“–„мелкий акцептор“. Интенсивность излучения уменьшилась по сравнению с нелегированными структурами примерно в 7 раз, и полоса сдвинулась в

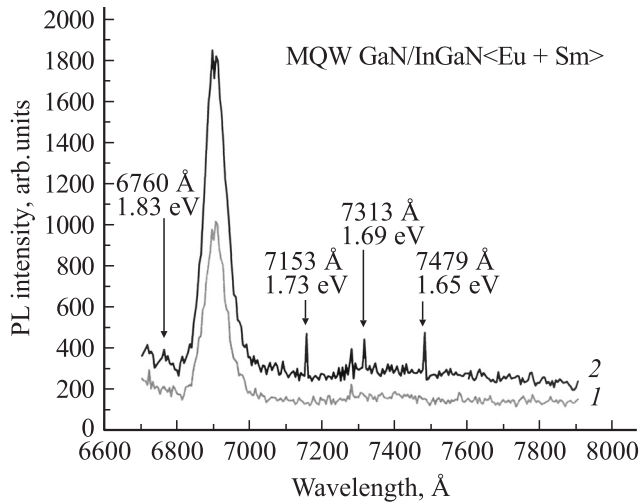
длинноволновую сторону на  $\sim 40 \text{ \AA}$  (25 мэВ). Таким образом, характер поведения спектров ФЛ гетероструктур GaN/InGaN(Sm) аналогичен случаю легирования гетероструктур B-типа европием и эрбием. Помимо этого, наблюдается широкая „желтая“ полоса  $\lambda = 5000\text{--}6000 \text{ \AA}$ .

В работе [18] проведено теоретическое исследование собственных и комплексных дефектов, включающих собственные дефекты и примеси как наиболее вероятные источники желтой люминесценции в GaN. Было показано, что вакансии галлия является глубоким акцептором, и она может образовать очень устойчивый комплекс с примесью замещения кислорода на место азота. Этот комплекс  $V_{\text{Ga}}\text{O}_{\text{N}}$  действует как глубокий акцептор с энергией перехода около  $E = 1.1 \text{ эВ}$  и является наиболее вероятным кандидатом в качестве акцептора, ответственного за желтую люминесценцию. В качестве мелкого донора выдвигались кандидатуры кислорода [19] или кремния [20]. В случае легирования Sm, как уже упоминалось выше, возможно образование комплексных дефектов, приводящее к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне барьерного GaN, аналогичных рассмотренным в работе для Eu, Er, Tm [15], что в свою очередь могло дать вклад в „желтую“ люминесценцию.

Стоит обратить внимание на широкую линию  $\lambda = 7152 \text{ \AA}$  (FWHM  $\approx 9$  мэВ, см. рис. 3). При непрерывном возбуждении He–Cd-лазером интенсивность ее мала. Более детальные измерения при импульсном возбуждении азотным лазером показали, что линия является узкой (FWHM  $\approx 3$  мэВ, см. вставку к рис. 3) и обладает тонкой структурой. Вероятнее всего, эта линия может быть приписана внутрицентровому переходу  $\text{Sm}^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ . Роль типа возбуждения в наблюдении люминесценции РЗИ рассматривалась в работе [21]. Основное различие между этими типами возбуждения (испольсное/непрерывное) при наблюдении  $f-f$ -переходов РЗИ заключается в том, что при непрерывном возбуждении происходит постоянный заброс электронов из валентной зоны в зону проводимости. Вследствие этого возрастает вероятность оже-процессов гашения люминесценции из внутрицентровых состояний РЗИ с „разогревом“ свободных носителей [11,21].

При дополнительной „подсветке“ непрерывным Ar-лазером ( $\lambda_{\text{ex}} = 4880 \text{ \AA}$ ) спектр люминесценции гетероструктур GaN/InGaN, легированных Eu и Sm, в длинноволновой области ( $\lambda = 7000\text{--}8000 \text{ \AA}$ ) претерпел существенные изменения. Из рис. 4 видно, что появились резкие линии с положениями  $\lambda = 6760 \text{ \AA}$  ( $E = 1.83 \text{ эВ}$ ),  $\lambda = 7152 \text{ \AA}$  ( $E = 1.73 \text{ эВ}$ ),  $\lambda = 7313 \text{ \AA}$  ( $E = 1.69 \text{ эВ}$ ) и  $\lambda = 7479 \text{ \AA}$  ( $E = 1.65 \text{ эВ}$ ), которые могут быть интерпретированы как внутрицентровые переходы Sm.

Влияние дополнительной подсветки может быть объяснено двояко. С одной стороны, длина волны возбуждения аргонового лазера соответствует „желтой“ донорно-акцепторной полосе излучения гетероструктур GaN/InGaN. Таким образом, появление узких линий в случае дополнительной подсветки может свидетельствовать о том, что при возбуждении внутри-

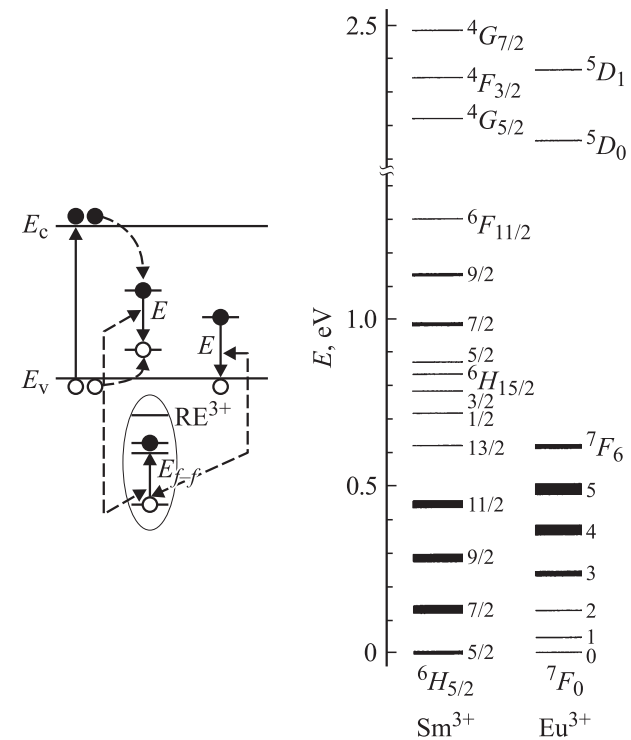


**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции гетероструктуры с квантовыми ямами GaN/InGaN В-типа, легированной Sm в длинноволновой области. Кривая 1 — при возбуждении He–Cd-лазером ( $\lambda_{\text{ex}} = 325$  нм), кривая 2 — при дополнительной подсветке аргоновым лазером ( $\lambda_{\text{ex}} = 488$  нм). Температура измерений  $T = 77$  К.

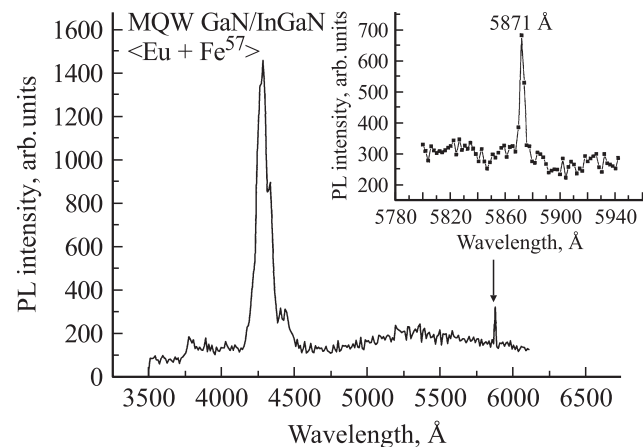
центровых состояний РЗИ важную роль играют оже-процессы передачи энергии при рекомбинации электрона и дырки, связанных на примесных доноре и акцепторе (см. рис. 5) [11]. С другой стороны, в работе [21] показано, что некая фоновая примесь может играть существенную роль в процессах деэкситации РЗИ. Тогда, насыщая примесные уровни при дополнительной подсветке, эти процессы могут быть подавлены, вследствие чего возрастает интенсивность внутрицентровых переходов РЗИ.

Необходимо обратить внимание на два факта. Во-первых, появление новых линий при подсветке аргоновым лазером наблюдалось только на образце, легированном двумя РЗИ — Eu и Sm, в отличие от образцов, легированных только Sm. Во-вторых, линий, характерных для внутрицентровых переходов Eu (например, наиболее часто наблюдаемый переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), не наблюдалось. Исходя из этого можно сделать вывод, что Eu ( $f$ -элемент) может выступать в качестве сенсibilизирующего элемента в возбуждении внутрицентровых состояний Sm. На рис. 5 справа представлены так называемые диаграммы Дике [22] — энергетические уровни внутрицентровых состояний для  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  в кристаллическом поле. Как видно из рисунка, наиболее вероятный переход для европия ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) по энергии превосходит переходы для Sm и в принципе может выступать в качестве сенсibilизатора при передаче возбуждения от одного  $f$ -элемента другому. Компенсация разности энергий может происходить посредством испускания нескольких фононов. Экспериментальные подтверждения возможности подобных процессов также рассматривались ранее в работах [2–4].

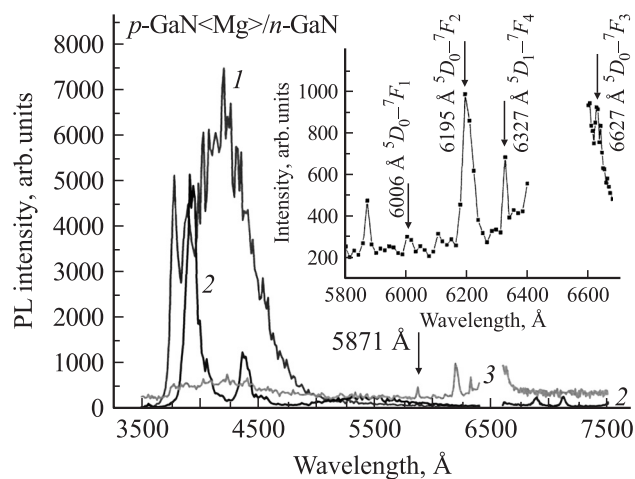
С этой точки зрения целесообразно рассмотреть влияние дополнительно введенного  $d$ -элемента на механизмы возбуждения РЗИ. В качестве  $d$ -элемента был выбран мёсбауэровский изотоп железа  $\text{Fe}^{57}$ . При изучении спектров фотолюминесценции гетероструктур с квантовыми ямами нами был обнаружен слабый пик с длиной волны  $\lambda = 5871$  Å ( $E = 2.11$  эВ). Скорее всего, он был



**Рис. 5.** Слева схематично представлены предположительные механизмы передачи возбуждения на редкоземельные ионы за счет оже-процессов с участием „желтой“ полосы GaN. Справа — диаграммы Дике для ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллическом поле.



**Рис. 6.** Спектр фотолюминесценции гетероструктуры с квантовыми ямами GaN/InGaN В-типа, легированной Eu и  $\text{Fe}^{57}$ . Возбуждение He–Cd-лазером,  $T = 77$  К.



**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции исходной структуры  $p\text{-GaN:Mg}/n\text{-GaN}$  (кривая 1), легированной Eu (кривая 2, интенсивность разделена на 4) и легированной Eu и Fe (кривая 3 и на вставке, интенсивность умножена на 3). Возбуждение He–Cd-лазером,  $T = 77\text{ K}$ .

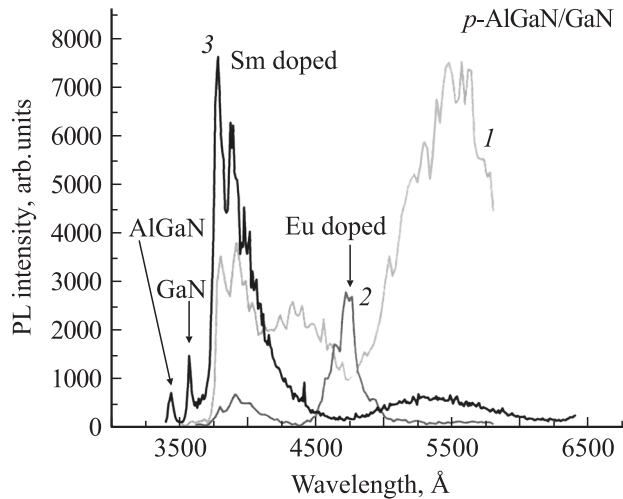
вызван наличием некой неконтролируемой примеси, на роль которой претендует примесь Fe или Cu. Наличие железа в исследуемых образцах уже подтверждалось ранее данными рентгено-флуоресцентного анализа [23]. Так как вблизи этого пика ранее [24] наблюдался переход в Eu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , была оценена роль атомов железа как ко-допанта для РЗИ в гетероструктурах на основе GaN. С этой целью в образцы диффузионным методом вводилось железо  $\text{Fe}^{57}$  с последующим отжигом при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . При этом интенсивность пика  $\lambda = 5871\text{ Å}$  в квантовых ямах, легированных РЗИ, заметно (примерно в 3 раза) увеличилась (см. рис. 6). Тем не менее, интенсивные внутрицентровые переходы Eu не наблюдались, хотя слабые линии в районе  $\lambda = 6190\text{--}6220\text{ Å}$  были зарегистрированы. Для структур  $p\text{-GaN:Mg}/n\text{-GaN}$  также было исследовано влияние РЗИ на формирование спектров ФЛ. Как видно из рис. 7 (кривая 1), спектр исходной структуры содержит типичную для  $p\text{-GaN:Mg}$  „голубую“ полосу  $\lambda = 3700\text{--}4500\text{ Å}$ . Голубая люминесценция в GaN обычно объясняется донорно-акцепторной рекомбинацией — переходами с глубокого донора на мелкий акцептор [25]. Поскольку голубая люминесценция обычно наблюдается в материале, легированном Mg, акцептор, участвующий в этом переходе, обычно связывается с примесью Mg, а в качестве донора наиболее вероятным считается комплекс, состоящий из примеси Mg и вакансии N [25]. Введение Eu (кривая 2 на рис. 7) привело к появлению яркой линии  $\lambda = 3908\text{ Å}$  ( $E = 3.17\text{ эВ}$ ), интенсивность которой возросла в  $\sim 4.5$  раза по сравнению с интенсивностью для нелегированной структуры. Также наблюдалась линия  $\lambda = 4359\text{ Å}$  ( $E = 2.84\text{ эВ}$ ). Подобное изменение спектра может быть объяснено рождением новых эффективных каналов излучательной рекомбина-

ции, связанных с комплексными дефектами РЗИ, таких как изоэлектронные ловушки, обсуждавшиеся ранее. Линия  $\lambda = 3908\text{ Å}$  может быть вызвана переходом между донорным уровнем, создаваемым комплексным дефектом с участием Eu (например,  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{V}_{\text{N}}$ ), и валентной зоной; линия  $\lambda = 4359\text{ Å}$  — рекомбинацией через глубокие уровни дефектов  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{N}_i$ ,  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_i$  [25]. Увеличение интенсивности может быть связано также с уменьшением вклада в люминесценцию безызлучательных процессов за счет эффекта геттерирования. В длинноволновой части спектра были обнаружены два пика с длинами волн  $\lambda = 6877\text{ Å}$  ( $E = 1.80\text{ эВ}$ ) и  $\lambda = 7115\text{ Å}$  ( $E = 1.74\text{ эВ}$ ). Вероятнее всего, эти линии могут быть вызваны переходами типа „глубокий донор“ (например, комплекс  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_i$ ) — „мелкий акцептор“ ( $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ ).

Дополнительное введение  $\text{Fe}^{57}$  привело к драматическому изменению спектра (кривая 3 на рис. 7). Люминесценция в полосах  $\lambda = 3500\text{--}5000$  и  $6800\text{--}7300\text{ Å}$  почти полностью исчезла. Однако появились пики (см. вставку к рис. 7), соответствующие внутрицентровым переходам в Eu:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ( $\lambda = 6006\text{ Å}$ ),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\lambda = 6195\text{ Å}$ ),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  ( $\lambda = 6627\text{ Å}$ ),  $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$  ( $\lambda = 6327\text{ Å}$ ) [24], а также упомянутый выше пик  $\lambda = 5871\text{ Å}$ . Скорее всего, изменилось локальное окружение ионов Eu, что привело к возможности более эффективного возбуждения внутрицентровых переходов. При этом можно сделать вывод о значимой роли Mg в формировании люминесценции РЗИ. Ранее Ким [26] первым предположил возможное увеличение сечения захвата носителей при введении Mg в монокристаллический GaN. Можно предположить, что возбуждение внутрицентровых состояний РЗИ в данном случае происходит за счет оже-процесса при донорно-акцепторной рекомбинации, где в качестве донора выступает Fe (или некий комплексный дефект с участием Fe), а в качестве акцептора — Mg. С этой точки зрения Mg необходим для наблюдения внутрицентровых переходов Eu в силу резонансного характера оже-процесса передачи возбуждения.

Возможно также, что атомы Fe своим присутствием уменьшали эффективность процессов безызлучательного снятия возбуждения внутрицентровых состояний РЗИ: резонансной миграции возбуждения на некую примесь, в том числе на другой РЗИ [27], и кросс-релаксация между двумя РЗИ [5]. Также нельзя отрицать тот факт, что железо является металлом с незаполненной  $d$ -оболочкой, а значит, при взаимодействии с редкоземельным ионом с незаполненной  $f$ -оболочкой возможно появление  $f-d$ -гибридизации внутренних состояний РЗИ, что приводит к увеличению вероятностей внутрицентровых переходов Eu [28].

Для сравнительного анализа влияния РЗИ на формирование спектра люминесценции были исследованы структуры со сверхрешеткой  $p\text{-AlGaIn}/\text{GaIn}$ . Спектры фотолюминесценции таких структур, легированных Eu и Sm, представлены на рис. 8 кривыми 2 и 3 соответственно. Как видно из рисунка, введение Eu привело к подавлению широкой „желтой“ полосы люминесценции,



**Рис. 8.** Спектры фотолюминесценции гетероструктур со сверхрешеткой  $p\text{-AlGaIn/GaN}$ : нелегированных (кривая 1), легированных Eu (кривая 2) и легированных Sm (кривая 3). Возбуждение He–Cd-лазером,  $T = 77\text{ K}$ .

наблюдаемой в исходных нелегированных структурах (кривая 1). Также появляется новая полоса излучения с длиной волны  $\lambda = 4721\text{ Å}$  ( $E = 2.62\text{ эВ}$ ), которая может быть связана с рекомбинацией с участием глубоких уровней. Эти уровни в свою очередь могут появляться в случае взаимодействия РЗИ с другими дефектами исходной полупроводниковой матрицы (например,  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{N}_i$ ,  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_i$  или  $\text{RE}_{\text{Ga}} + \text{O}_\text{N}$ ). Однако длина волны излучения этой полосы ( $\lambda = 4721\text{ Å}$ ) отличается от длины волны наблюдаемой нами полосы в квантовых ямах GaN/InGaIn и переходах  $p\text{-GaIn(Mg)}/n\text{-GaIn}$  ( $\lambda = 4359\text{ Å}$ , кривая 2 на рис. 7). Это может быть вызвано тем, что в данном случае Eu встраивается в барьерные слои AlGaIn.

Введение Sm (кривая 3 на рис. 8) также привело к подавлению „желтой“ полосы люминесценции и увеличению интенсивности излучения в коротковолновой области, что может быть вызвано появлением акцепторных уровней в запрещенной зоне. Кроме того, особенность спектров ФЛ структур при легировании Sm заключается в том, что в коротковолновой области спектра наблюдается появление двух новых пиков:  $\lambda = 3570\text{ Å}$  ( $E = 3.47\text{ эВ}$ ), что соответствует излучению экситона, связанного на нейтральном доноре в GaN, и  $\lambda = 3430\text{ Å}$  ( $E = 3.61\text{ эВ}$ ), что, вероятно, обусловлено излучением слоя AlGaIn. Наибольшую интенсивность имеет полоса излучения с  $\lambda = 3780\text{--}3870\text{ Å}$  (в кристаллах GaN это полоса донорно-акцепторной рекомбинации), интенсивность излучения которой равна интенсивности излучения полосы  $\lambda = 5000\text{--}5700\text{ Å}$  в нелегированной структуре. Отметим, что подобное поведение спектра ФЛ наблюдалось ранее при легировании европием кристаллов  $n\text{-GaIn}$  [8] и связывалось с образованием акцепторных комплексных дефектов с участием РЗИ.

## 4. Заключение

Измерены спектры электролюминесценции гетероструктур GaN/InGaIn:RE. Показано, что в более дефектных структурах введение РЗИ (Eu) приводит к смещению максимума излучения в коротковолновую область спектра и увеличению интегральной интенсивности, что может быть вызвано эффектом геттерирования дефектов. В более совершенных структурах, напротив, наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг максимума в длинноволновую часть спектра. Результаты измерений коррелируют с полученными ранее данными по фотолюминесценции структур обоих типов и данными мессбауэровской спектроскопии.

Экспериментально показано, что в квантовых ямах GaN/InGaIn, легированных двумя РЗИ (Eu + Sm), важную роль в процессах возбуждения внутрицентровых состояний РЗИ играет „желтая“ ( $\lambda = 5000\text{--}6000\text{ Å}$ ) полоса GaN. Причем Eu, по всей видимости, является сенсибилизатором для Sm, так как характерных линий Eu в спектре фотолюминесценции не наблюдалось.

Дополнительное введение 3d-металла (Fe) в квантовые ямы GaN/InGaIn привело к уменьшению интенсивности люминесценции из квантовых ям. Однако в структурах  $p\text{-GaIn(Mg)}/n\text{-GaIn}$  присутствие Fe привело к реализации внутрицентровых переходов в Eu:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (6006 Å),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (6195 Å),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (6627 Å),  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$  (6327 Å). Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие ионов Fe могло, с одной стороны, привести к появлению новых эффективных каналов передачи возбуждения к внутрицентровым состояниям РЗИ и повлиять на локальное окружение РЗИ, в том числе за счет усиления  $f\text{--}d$ -гибридизации. С другой стороны, возможно уменьшение вклада процессов безызлучательного снятия возбуждения РЗИ, связанных с локальной концентрацией РЗИ в полупроводниковой матрице (например, процессов кросс-релаксации).

В структурах со сверхрешеткой  $p\text{-AlGaIn/GaN}$  введение Eu так же, как и в случае  $p\text{-GaIn(Mg)}/n\text{-GaIn}$ , привело к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне.

Авторы благодарят В.В. Лундина за предоставленные структуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-02-00854, 07-08-00542, программы „Сильнокоррелированные системы“ президиума РАН, СПбНЦ РАН-08.

## Список литературы

- [1] J.M. Zavada. Appl. Phys. Lett., **84**, 1061 (2004).
- [2] Т.В. Безъязычная, М.В. Богданович, Л.И. Буров, А.С. Горбачевич, А.Г. Рябцев, Г.И. Рябцев, М.А. Щемелев, Г.Т. Микаелян, С.Н. Соколов. Тез. докл. симп. „Полупроводниковые лазеры: физика и технология“ (СПб., Россия, 2008) с. 22.

- [3] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черняков. ФТП, **40** (12), 1412 (2006).
- [4] J.X. Meng, K.W. Cheah, Zh.P. Shi, J.Q. Li. Appl. Phys. Lett., **91**, 151 107 (2007).
- [5] R. Wang, A.J. Steckl, E.E. Brown, U. Hommerich, J.M. Zavada. J. Appl. Phys., **105**, 043 107 (2009).
- [6] L. Bodiou, A. Braud, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, J.H. Park, C. Munasinghe, A.J. Steckl, K. Lorenz, E. Alves, B. Daudin. J. Appl. Phys., **105**, 043 104 (2009).
- [7] T. Andreev, E. Monroy, B. Gayral, B. Daudin, N.Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, Daniel L.S. Dang. Appl. Phys. Lett., **87**, 021 906 (2005).
- [8] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова. ФТП, **42** (2), 157 (2008).
- [9] A.C. Aten, J.H. Naanstra, H. de Vries. Phil. Res. Rep., **20**, 395 (1965).
- [10] D.G. Thomas. J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 265 (1966).
- [11] H.J. Lozykowski. Phys. Rev. B, **48**, 17 758 (1993).
- [12] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, Ю.В. Кожанова, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. ФТП, **43** (4), 467 (2009).
- [13] В.В. Криволапчук, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин, Н.М. Шмидт. ФТТ, **46** (5), 814 (2004).
- [14] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТТ, **45** (9), 1556 (2003).
- [15] J.-S. Filhol, R. Jones, M.J. Shaw, P.R. Briddon. Appl. Phys. Lett., **84** (15), 2841 (2004).
- [16] V. Thiel, H. Cruguel, H. Wu, Y. Sun, G.J. Lapeyre, P.L. Cone, R.W. Equal, P.M. Macfarlane. Phys. Rev. B, **64**, 085 107 (2001).
- [17] J. Heikenfeld, D.S. Lee, M. Garter, R. Birkhahn, A.J. Steckl. Appl. Phys. Lett., **76** (11), 1365 (2000).
- [18] J. Neugebauer, C. Van De Walle. Phys. Lett. B, **69** (4), 503 (1996).
- [19] M. Toth, K. Fleischer, M. Philips. Phys. Rev. B, **59** (30), 1575 (1999).
- [20] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, Gh. Manz, A. Ramakrishnan, B. Santic. Phys. Rev. B, **59** (8), 5561 (2000).
- [21] C.W. Lee, H.O. Everitta, D.S. Lee, A.J. Steckl, J.M. Zavada. J. Appl. Phys., **95** (12), 7717 (2004).
- [22] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1969).
- [23] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин. Тез. докл. VI Межд. науч. сем. „Карбид кремния и родственные материалы“ (Великий Новгород, Россия, 2009) с. 53.
- [24] T. Andreev, N.Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, Daniel L.S. Dang, B. Daudin. Phys. Rev. B, **73**, 195 203 (2006).
- [25] Y. Kwon, Young-Hwan, Sk. Shee, Gh. Gainer, Gh. Park, S.J. Hwang, J. Song. Appl. Phys. Lett., **76** (7), 840 (2000).
- [26] S. Kim, S.J. Rhee, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, P.B. Klein. Appl. Phys. Lett., **76**, 2403 (2000).
- [27] B.A. Wilson, W.M. Yen, J. Hagarty, G.F. Imbusch. Phys. Rev. B, **19**, 4238 (1979).
- [28] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).

Редактор Т.А. Полянская

## Sensitization of emission and mechanisms of electronic excitation migration in structures based on III-nitrides doped with rare earth ions (Eu, Er, Sm)

M.M. Mezdrogina, E.Yu. Danilovsky, R.V. Kuzmin

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Quantum wells GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0.1 < x < 0.4), structures p-GaN(Mg)/n-GaN and p-AlGaIn/n-GaN, doped with rare earth ions Eu, Er, Sm luminescence spectrums has been investigated. The results of electroluminescence measurements are correlated with photoluminescence and Mössbauer data obtained earlier. Sensitization of emission was observed in the quantum wells GaN/InGaIn, doped with Eu and Sm. It also has been found during the two-color experiment that energy transfer process from GaN „yellow“ band (5000–6000 Å) to rare earth ions is significant in these structures. Transitions of Eu<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (6006 Å), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (6195 Å), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (6627 Å), <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (6327 Å) was observed in the structures p-GaN(Mg)/n-GaN:Eu co-doped 3d-metal (Fe<sup>57</sup>). Presumably new effective energy transfer process to the rare earth elements is appear due to Fe co-doping. Also Fe has an influence on local site symmetry of the rare earth elements surroundings cause of f–d hybridization.